

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-220502

(43) 公開日 平成6年(1994)8月9日

| | | | | |
|---------------------------|------|---------|---------------|---------------------------|
| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| B 2 2 F 1/00 | Y | | | |
| | D | | | |
| 9/08 | C | | | |
| C 2 1 D 6/00 | B | 9269-4K | | |
| | | | H 0 1 F 1/ 06 | A |
| | | | 審査請求 有 | 請求項の数4 F D (全 8 頁) 最終頁に続く |

| | | | |
|--------------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平5-172078 | (71) 出願人 | 590001407 ゼネラル・モーターズ・コーポレーション GENERAL MOTORS CORPORATION アメリカ合衆国ミシガン州48202, デトロ イト, ウェスト・グランド・ブールバード 3044 |
| (22) 出願日 | 平成5年(1993)6月21日 | (72) 発明者 | ヴァイスワナサン・パンチャナサン アメリカ合衆国 インディアナ州 46012, アンダーソン ウイルソン ブールバード 1205 |
| (31) 優先権主張番号 | 9 0 3 0 6 7 | (74) 代理人 | 弁理士 湯浅 恭三 (外6名) |
| (32) 優先日 | 1992年6月22日 | | |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | | |
| | | | 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 溶融紡糸リボンからの細粒化異方性粉末の製造

(57) 【要約】

【目的】 急速凝固され、細粒化され、磁気異方性をもつRE-Fe-B型の粉末の製造方法を開示する。

【構成】 急速凝固材料は、最適条件で急冷されるかまたはやゝ過急冷され、かつ必須の磁性相であるRE₂TM₁₄Bと粒間層とを含みかつ磁気異方性の細粒化された材料を生成させる水素吸着-水素放出工程に曝される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶粒を囲む粒間相をもつ正方晶相 $RE_2 (Fe_xCo_{1-x})_{14}B_1$ の結晶粒であって、REはネオジムおよび/またはプラセオジウムを少なくとも60%含む1種以上の希土類元素を表し、Xの値は0.6から1の範囲にあり、粒間相の組成は希土類元素含有量が正方晶相よりも多いものである上記正方晶相の結晶粒から実質的に構成される合金粒子から、細粒化され磁氣的に異方性の永久磁石粉末を製造する方法であって、該方法は、該粒子内に金属水素化物を形成する温度において水素雰囲気中で該粒子を加熱し、ついで該粒子から水素を除去しかつ上記磁氣的に異方性の粉末を形成するように冷却する工程を含むものであり、さらに以下の事項を特徴とする：上記合金粒子の組成は、この合金が、熔融前駆体の形態において、確定できかつ調節できる冷却速度の範囲を超えて凝固に向けて急速に冷却されることに影響を受けやすく、その冷却速度範囲内において、一連の細粒化された結晶化製品が形成され、その製品は、

(a) 最大値に向かって連続的に増大しかつ冷却速度が増大するにつれて、上記最大値から低減する保磁度の数値、および、(b) 冷却速度が増大するにつれてそのような範囲の少なくとも一部に亘って増加する磁気共鳴の数値、を示すような組成であり、

そして、上記方法は、上記熔融前駆体組成物を、平均結晶サイズが約100ナノメートルより大きくない合金粒子を形成するように最大保磁度の数値をもたらし冷却速度またはそれ以上の冷却速度で急速凝固させ、粒子を水素雰囲気中で大気圧より大きくない圧力で上記温度において粒子内に金属水素化物を作るように加熱し、その後水素を粒子から除去し、粒子を磁気異方性をもつ粉末を生成するように冷却することから成り、水素処理と水素除去処理の時間と温度は粉末中の2-14-1相の平均結晶粒寸法が500ナノメートルより大きくないような程度とするものであることを特徴とする。

【請求項2】 合金が、原子%で、ネオジムおよび/またはプラセオジウムを少なくとも60%含む希土類元素10~18%、ホウ素0.5~10%および鉄とコバルトの混合物少なくとも70%から成るものである請求項1記載の細粒化され、磁氣的に異方性の永久磁石粉末の製造方法。

【請求項3】 前記熔融前駆体組成物が、平均粒径が約50ナノメートルより大きくない粒子を生成し得るように、最大保持度の値の冷却速度またはそれ以上において冷却され、上記粒子は水素雰囲気中で約79993.2~101324.7Pa (600~760 torr) の範囲内の圧力で、粒子内に上記金属水素化物を生ずるように700~850℃の範囲内の温度に加熱され、その後、粒子から水素を除去し粒子を磁気異方性の粉末を生成するように冷却し、水素処理および水素除去時間と温度は2-14-1相の平均粒子寸法が300ナノメートルより

大きくないようにするものである請求項1記載の細粒化され、磁氣的に異方性の永久磁石粉末の製造方法。

【請求項4】 急速凝固された前駆体の組成物が、炭素、ガリウム、タンタル、錫、バナジウムおよびジルコニウムから成る群から選ばれた少なくとも一種の添加剤からなるものである請求項1ないし3のいずれかに記載の細粒化され、磁氣的に異方性の永久磁石粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、鉄-ネオジム-ホウ素系組成物をベースとする永久磁石材料に関する。さらに詳細には、本発明は請求項1の前提部分に特定されるような材料をその粉末が磁気異方性となるように処理する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 鉄、ネオジム (および/またはプラセオジム) およびホウ素をベースとする永久磁石および磁性材料は全世界で商業的な応用分野に用いられている。Cr oalの米国特許第5,056,585号明細書、同4,851,058号明細書および同4,802,931号明細書は、例えば鉄-ネオジム-ホウ素永久磁石の群を特徴づける広汎な組成範囲を開示している。これらの特許明細書および他の刊行物に示されるように、これらの磁石は、通常は鉄またはコバルトを混合した鉄である遷移金属 (TM) 成分；通常はネオジムにプラセオジムと他の希土類元素の少量を混合したネオジム含有混合物である希土類元素 (RE) 成分およびホウ素である。商業的に通常使われるように、これらの組成は通常、原子%で、希土類成分約10~18%、ネオジムおよび/またはプラセオジム少なくとも60%、約10%までの少量のホウ素および残部は主として鉄または鉄とコバルトから成る。好ましくは、これらの磁性組成物は鉄または鉄とコバルトを70%以上含有する。この組成物は同様に処理用にまたは磁氣的諸性質を改善するために少量の添加剤を含むことができる。これらは正方晶系相 $RE_2TM_{14}B$ を含み、REとTMは前記または後記のとおりである。

【0003】 これらの磁性材料の焼結体 (sintered version) は、商業的に広く用いられている。焼結磁石は正方晶系相 $RE_2TM_{14}B$ の結晶粒を含む結晶性粉末または粒子を調製することによって製造される。ここにおいて、REは主としてネオジムおよび/またはプラセオジム、TMは一般に鉄か鉄とコバルトである。結晶粒は、典型的には、粉末は磁氣的に配列することができ、グリーンコンパクトに圧縮できかつ真空中或は非酸化性雰囲気中で焼結できるように、1マイクロメートルまたはそれ以上である。焼結により保磁度をもつ完全に稠密な物品 (body) が得られる。そのような焼結永久磁石は、2-14-1相よりも多量の希土類を含む粒間層をもつ比較

的大きい結晶粒（すなわち、直径が数 μm 以上）の2-14-1相で特徴づけられている。

【0004】Takeshitaらの米国特許第4,981,532号明細書および同5,110,374号明細書は、RE₂Fe₁₄B相を含む大きな結晶粒の、多結晶材料のインゴットまたは粉末を処理する実施技術を開示している。この処理において、水素が多結晶材料に水素化物を生成するように導入される。引き続いて、水素化物は分解され、2-14-1結晶粒組織を再結晶させるために水素が除去（放出）される。この実施技術によれば、磁氣的に等方性の粉末も磁氣的に異方性の粉末も形成可能である。このようにして、結晶性で、必須の2-14-1相のかなりの大きさの寸法（1 μm 以上）の結晶粒を含む材料から出発して、磁気異方性材料を構成するように配列し得る、通常より小さい結晶粒を形成するように結晶粒を再結晶させる。熔融紡糸あるいは他の適当な急速凝固法から出発して調製された微細な結晶粒組織（平均最大寸法が500ナノメートル以下）の永久磁石組成物の実質的な市場も同様に存在する。生成する粉末は、磁氣的に等方性の、レジンボンド磁石だけでなく、ホットプレスおよび熱間加工磁石を製造するためにも利用できる。

【0005】RE-TM-B群の永久磁石の急速凝固型の製造は、適宜の組成の熔融合金から出発して、熔融紡糸されたリボン状粒子片を製造する。急速凝固の実施技術は通常適宜の非酸化性雰囲気下の加熱容器内に熔融合金を装入することによって行われる。熔融合金は、非常に細い流れとして容器の底から小さいオリフィスを通じて紡糸用の冷却された急冷ホイールの円周面へ噴射される。急冷ホイールは通常は適宜の高熱伝導性銅合金で作られ、ホイールの周辺部の急冷表面上に耐摩耗性のコーティングをもつのがよい。ホイールは典型的には水冷され、それによってホイールにぶつかる熔融合金からの熱抽出の速度の好ましくない減少を生じることなく、長時間熔融紡糸製造工程を実施することができる。所定の非常に細粒の顕微鏡組織を終始得るためには、好適な高い熱抽出速度を維持することが必要である。

【0006】熔融合金の冷却速度は以下のような種々の因子に依存する。すなわち、熔融合金中の過熱量（amount of superheat）、急冷ホイールの温度、オリフィスを通じて紡糸ホイール上へ流れる熔融合金の流速および紡糸ホイールの周表面の速度である。他のすべての因子が考慮されたが、最も容易に調節し得る熔融合金の冷却のパラメータは凝固ホイールの周面の速度である。

【0007】特定の組成物の熔融紡糸において、凝固ホイールの速度を変えることによって、熔融紡糸された材料中に永久磁石の性質の範囲を得ることが可能である。この現象は、米国特許第4,802,931号明細書、同4,851,058号明細書および同5,056,585号明細書に詳細に開示されかつ記載されている。これらの特許明細書に開示されるように、所定のRE-TM-B

組成物を使用しかつ比較的低速度で開始するが連続的に増大する急冷ホイール速度を使用することによって、連続的に最大値に向かって増加しつつその値から低減する保磁度の値をそれぞれ示す一連の細粒化結晶性製品を得ることが可能である。保磁度の値が増加していくと同時に、磁気共鳴値も冷却速度が増加するにつれて、増加するホイール速度範囲の少なくとも一部に亘って同様に増加する。急速凝固RE-TM-B磁石の群の多数の部品を製造する際、最大保磁度が、熔融紡糸リボン中に得られるホイール速度よりもやや速い急冷ホイール速度で操業するのが好ましい。これらの材料はついで極度に細粒となるか或はさらに見掛け上アモルファスとなり、そして所定の高い保磁度と磁気共鳴をもつ状態まで焼鈍されるかまたは熱間加工され得る。

【0008】このような熔融紡糸材料は磁気等方性である。そのような熔融紡糸リボン粒子に磁気異方性を生じさせるような極端に細粒化されているかまたはアモルファスな材料の処理技術をもつことは有利である。従来技術において過急冷された熔融紡糸リボンを製造し、リボン状粒子を十分に高密度化成形体にホットプレスし、その成形体を磁氣的異方性材料の引き伸ばされた結晶粒を生じるように熱間加工し、そして磁気異方性の粉末を成形するように熱間加工された成形体を粉砕または細分化することによって熔融紡糸リボン材料から磁氣的に異方性の粉末を作ることができた。このような磁気異方性の粉末は非常に優れた永久磁石としての性質をもつ。しかしながら熔融紡糸リボン状粒子から（または中に）直接に磁気異方性を生じさせることができるのが好ましい。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の細粒化され磁氣的に異方性の永久磁石粉末の製造方法は、請求項1の特徴部分に限定した技術的特徴によって特徴づけられる。

【0010】したがって、本発明の目的の一つは、最初に非常に細粒の（典型的には結晶粒子寸法で500ナノメートル以下）または顕微鏡組織において見掛け上アモルファスである熔融紡糸粉末から磁氣的に異方性の粉末材料を製造する方法を提供することである。本発明のさらに特定された目的は、磁気異方性をもつ細粒化材料を生成する条件下で、水素を細粒化材料に吸着させかつついで水素を除去することによって熔融紡糸材料に上述のような磁気異方性を導入することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の好ましい実施の態様にしたがって、これらのおよび他の効果が以下のように達成される。

【0012】本願発明の実施技術は、従来、最適に急冷または過急冷された状態となるように熔融紡糸されてきた上述のRE-TM-B型の熔融紡糸材料に好適に適用できる。すなわち、典型的には、ホイール速度によって

調節される急冷速度は、急冷状態の粉末の保磁度がそのまま最適である程度かあるいはいく分低いホイール速度または低い冷却速度を使って得られるであろう急冷速度より低いものである。生成する材料は、平均結晶粒寸法が約5～100ナノメートル以下の非常に微細な結晶粒の顕微鏡組織を示す。その組織は実質的にアモルファスであってもよい。(すなわち、その組織はX線回折像によりまたは透過形電子顕微鏡(TEM)のような他の適当な顕微鏡技術によって示されるような容易には認識できない組織である。)

【0013】本発明の実施技術は、原子%で、希土類組成物の少なくとも60%がネオジムおよび/またはプラセオジムである希土類元素を約10～16%含有するようなRE-TM-B組成物に特に適用される。この組成物は同様に約10原子%までの少量のホウ素を含有するのが好ましい。組成物の残部は実質的に遷移金属であり、好ましくは鉄または少量のコバルト(この場合コバルトは鉄とコバルトの合計の40%を超えないものとする)を含む鉄である。好ましくは、鉄または鉄とコバルトの含有量は、全組織の少なくとも70%である。しかしながら、後述のように、最終粉末製品の磁気異方性を高めるために少量の付加的合金元素が使用できる。このような添加物の例として全組成の1重量%以下の量のガリウム、ジルコニウム、炭素、錫、バナジウムまたはタンタルが単独でまたは複合して添加される。

【0014】米国特許第4,981,532号および5,110,374号明細書に開示された実施の態様は、多結晶の大きな結晶粒のインゴット材料の再結晶によって成功裡に行われたが、発明者らは、驚くべきことに、磁気異方性を示すのに充分な配列(alignment)をもつ2-14-1結晶粒(粒間層を含む)を生ずるであろう非粒状の材料にも類似の方法を実質的に使用することができることを発見した。

【0015】最適に急冷されるかまたは過急冷された溶融紡糸材料から出発して、この材料の粉碎されたりボンの細片は、適度の高温で大気圧またはいく分低めの大気圧に短時間材料中に存在する鉄と希土類成分の水素化物を生ずるように曝される。水素はついで完全に粉末から除去(または放出)するように粉末の周囲の環境から排出せしめられる。水素化と脱水素は約700℃～850℃

0℃の範囲の温度で行われるのが望ましい。水素化の時間と脱水素の時間はともに1時間またはそれ以下のオーダーである。凝固材料からの水素の除去および室温への冷却の後、細粒化材料は、約500ナノメートル以下、好ましくは300ナノメートル以下の平均寸法の結晶粒をもつように製造されたことが分かった。顕微鏡組織は、実質的に $RE_2Fe(Co)_{14}B$ 正方晶系結晶相の微細粒と各正方晶系結晶粒の周りの希土類元素が富化された粒界相から成る。驚くべきことに、生成する材料は、粉末に破碎されたとき、磁界中で配列し、磁氣的配列の性質における優先磁気の境界をもつ磁石を作るようにレジン結合材または他の適宜の結合材と共にホットプレスまたは固化される。

【0016】本発明は、好ましい具体例によって説明されてきたが、本発明の他の対象物および効果は以下の詳細な説明からより明確となるであろう。

【0017】

【実施例】

【実施例1】重量%で下記の組成をもつ合金が調製された:全希土類含有量31.2%(そのうちネオジムが9.5%、プラセオジムが約4%、残部が不可避免の不純物量その他の希土類);コバルト2.5%;ホウ素0.94%;ガリウム0.5%;ジルコニウム0.08%;残部は鉄およびアルミニウム、ケイ素および炭素のような不可避免の不純物。原子比で表すと、RE含有量約14.5%、コバルト含有量約2.5%、ホウ素約6%、ガリウム約0.5%、ジルコニウム約0.08%および残部鉄である。この溶融合金材料は、石英るつぼ中で1420℃の温度まで乾燥した実質的に酸素を含まない雰囲気中で誘導加熱された。この材料は、20.7kPa(3psig)の低圧のアルゴン雰囲気中でるつぼの底部の直径0.635mm(0.025inch)のオリフィスを通して、直径254mm(10inch)の銅製急冷ホイールの周縁部に噴射された。この材料は、13m/secから24m/secまでの、種々のホイール速度で部分的に溶融紡糸された。下記の表1において、それぞれのホイール速度における溶融紡糸のままの材料の脱磁後の性質をまとめて示す。

【0018】

【表1】

| ホイール速度 (m/sec) | Br (kG) | Hci (kOe) | BH _{max} (MGoe) |
|-------------------|---------|-----------|--------------------------|
| 13 | 7.22 | 17.70 | 10.81 |
| 15 | 7.26 | 17.80 | 11.0 |
| 17 | 7.53 | 17.96 | 12.0 |
| 20 | 5.19 | 11.92 | 3.91 |
| 22 | 3.18 | 2.38 | 0.99 |
| 24 | 1.39 | 0.53 | 0 |

【0019】冷却速度に影響を与えるホイール速度以外のパラメータを実質的に一定に保ちながら、ホイール速度を変えることによって、製造される材料の中に磁気的性質の範囲が得られることが分かった。この範囲は、ホイール速度を増加させるにつれて最大保磁度に向かって保磁度が増加することおよびホイール速度約17m/secにおいて実質的に最大の磁気共鳴値をもつことを特徴とする。その後は、永久磁石の性質は、冷却速度が増大するにつれて低減する。このことは、冷却速度が増加するにつれて、急速凝固材料は一層微細粒となりかつより高いホイール速度においてアモルファス状態に近づくという事実に基づいている。本発明の方法を最適に急冷されたかまたは過急冷された材料について実施することが好ましい。いいかえれば、本発明の実施例の事例における実施技術をホイール速度17m/secまたはそれ以上(約24m/secまで)において溶融紡糸された材料に適用するのが望ましい。

【0020】種々のホイール速度で製造された溶融紡糸試料は、ついで以下のような水素吸着-放出工程を実施される。試料は当初周囲温度で炉内に置かれた。この炉は空気を排気されかつ約86,659.3Pa(650torr)の圧力まで水素で再充填される。炉の内容物は35分に亘って800℃に加熱された。水素雰囲気中の溶融紡糸試料は800℃に3分間保持された。水素はついで真空ポンプを作って炉から排出され、圧力が133.322×10⁻²Pa(10⁻²torr)になるまで排気を続行した。約800℃における排気工程は10分間続けられ、ついで処理された溶融紡糸リボン粒子は炉から取出され真空中で10分以内に室温に冷却された。リボン粒子はその形状を維持していた。リボン粒子は水素処理に*

*よって粉砕されなかった。

【0021】水素吸着-放出の上述の方法は各種の溶融紡糸試料についての実験の結果選ばれたものである。一般に、溶融紡糸材料についての水素吸着は大気圧より低い約79,993.2Pa(600torr)以上の水素圧力で行うのが望ましい。圧力の範囲は79,993.2~101,324.7Pa(600~760torr)の圧力が適当である。約86,659.3Pa(650torr)の圧力が望ましい。水素化温度は、約700~850℃の範囲が望ましく、水素化時間は1時間以内が望ましい。その後、試料は水素放出の期間中1時間までの付加時間に亘って保持される。炉を133.322×10⁻²Pa(10⁻²torr)またはそれ以下の圧力に排気することによって炉から水素を連続的に除去することが望ましい。リボン粒子はついでレジソンドまたはホットプレス磁石にする後続処理のために粉砕される。たとえば-0.025mm(-500メッシュ)の非常に細かい粒子寸法は大きな磁気異方性を示すが低い保磁度を示す傾向がある。

【0022】上記の特定の水素吸着-放出工程の結果は下記の表2に要約して掲載される。要約したデータは水素で処理されかつ水素を放出した0.43mm(325メッシュ)の粉末(リボン粒子を粉砕することによって得られる)を、18キロエルステッドの強さの磁場に配列させることの結果である。配列粉末の磁化-脱磁の性質は、配列の方向に平行な方向および横切る方向、すなわち配列の方向に直角な方向で測定された。脱磁された性質はそれぞれの溶融紡糸試料について下記の表2に要約されている。

【0023】

【表2】

| ホイール速度 (m/sec) | Br(kG) | | Hci(kOe) | | BHmax(MGOe) | |
|-------------------|--------|------|----------|-------|-------------|-------|
| | 平 行 | 直 角 | 平 行 | 直 角 | 平 行 | 直 角 |
| 17 | 7.86 | 6.85 | 13.25 | 13.62 | 13.3 | 9.80 |
| 20 | 7.78 | 6.84 | 12.86 | 13.25 | 12.59 | 9.63 |
| 22 | 7.70 | 6.93 | 13.64 | 13.92 | 12.51 | 10.02 |
| 24 | 7.78 | 6.76 | 12.73 | 13.06 | 12.89 | 9.44 |

【0024】上掲の表中に要約された磁気的性質の試験により、水素吸着-放出処理を施されたそれぞれの急速凝固材料は、もとの粒子の配列の方向と平行な方向において優先磁性或は強い磁性を示した永久磁石材料をもたらした。換言すれば、これら材料は、磁気異方性を示した。この材料の平均粒径は、透過型電子顕微鏡(TEM)で測定したところによれば約250~300ナノメートルであった。好ましくは、製品の平均粒径は約500ナノメートルを超えない範囲である。結果として、急速

凝固され、磁気異方性の材料は、急速凝固され、磁気等方性の永久磁石材料の磁気等方性の形態よりやや高い磁性を必要とする多くの用途に好適である。

【0025】【実施例2】下記の組成の合金が、過急冷状態への溶融紡糸のためにかつ水素吸着-放出工程による後続の処理のために調製された。数種の合金は下記のような組成をもち、そこにおいてTREは全希土類含有量を表し、ネオジム約95重量%、プラセオジム5重量%および残部微量の他の希土類元素から成る。下記の組

成は重量%で示される。

【0026】合金Eは、TRE30.5%、コバルト2.5%、ホウ素0.95%および残部鉄を含んでいた。

【0027】合金223は、TRE31.3%、コバルト2.5%、ホウ素0.91%、錫0.17%および残部鉄を含んでいた。

【0028】合金364は、TRE31.3%、コバルト2.5%、ホウ素0.94%、ニオブ0.08%および残部鉄を含んでいた。

【0029】合金320は、TRE30.0%、コバルト2.5%、ホウ素0.95%、バナジウム0.84%および残部鉄を含んでいた。

【0030】合金374は、TRE30.1%、コバル*

*ト2.5%、ホウ素1.0%、ガリウム0.49%、タンタル0.10%および残部鉄を含んでいた。

【0031】これらの材料のそれぞれは上記の実施例1に記載されたように熔融紡糸された。それぞれの材料は、過急冷された材料を生ずるようにホイール速度20m/secで熔融紡糸された。過急冷された試料は続いて実施例1に記載した特定の工程と全く同様の水素吸着-放出方法を施された。水素放出工程からの冷却に続いて、粉末化材料は、磁場内で配列せしめられ、そしてこれらの磁氣的性質が測定された。磁氣的性質は下記の表3に要約されている。

【0032】

【表3】

| 合 金 | Br(kG) | | Hci(kOe) | | BH _{max} (MG Oe) | |
|-----|--------|------|----------|-------|---------------------------|------|
| | 平 行 | 直 角 | 平 行 | 直 角 | 平 行 | 直 角 |
| E | 7.33 | 6.63 | 11.74 | 11.92 | 10.87 | 9.26 |
| 223 | 7.84 | 6.89 | 11.91 | 12.29 | 11.85 | 9.56 |
| 364 | 7.18 | 6.64 | 12.88 | 13.03 | 10.29 | 8.83 |
| 320 | 7.44 | 6.64 | 12.94 | 13.04 | 11.73 | 9.91 |
| 374 | 7.58 | 6.94 | 12.40 | 12.67 | 11.52 | 9.68 |

【0033】上記の組成物のそれぞれは水素吸着-水素放出方法によって処理された後、磁氣的異方性を示すことが観察された。少量の錫を含む合金223、少量のバナジウムを含む合金320および少量のガリウムとタンタルを含む合金374は、基本的な鉄-コバルト-希土類-ホウ素組成物以外に添加物を含まない合金Eまたは少量のニオブを含む合金364より強力な磁氣的性質を示すことが観察された。

【0034】このように、一般に、本発明の実施技術はRE-TM-B系をベースとする最適急冷或は過急冷された材料に適用できる。細粒化された（好ましくは、平均最大寸法で約300ナノメートル、好適には約500ナノメートル以下の）磁氣異方性材料を得ることが可能である。これは2-14-1相の大きな結晶粒を含まない金属粒子に水素を吸着させることによって達成された。出発材料は、真実に、極めて細粒化されている材料から成るかまたは同定し得る結晶粒が容易に観察できないような材料から成るものである。急激に冷却された材料は、通常、拡散したX線回折像を特徴とするか、または極めて細粒化された材料またはアモルファス材料の特性であるピークを示さない点を特徴とする。水素化の後、材料が凝固まで冷却されると、生成する顕微鏡組織とX線回折像は水素化ネオジム、ホウ化鉄およびα-鉄イオンの回折ピーク特性が観察される。必須の2-14-1相は水素化組織における永久磁石の性質と全く似ていない。

下記の水素放出と水素吸着-放出工程に付随する熱処理に続いて非常に細かい結晶粒、好ましくは平均最大寸法が約300ナノメートル以下のものがTEMによって検知される。材料の保磁度に寄与する2-14-1結晶粒のまわりの希土類富化結晶粒界相が同様にTEMによって検知できる。

【0035】このように、要約すれば、適宜の温度、好ましくは700~850℃のオーダーにおいて、材料の急速な粒成長を誘起せずに急速凝固され細粒化された材料に急速に水素を吸着させる実施技術が使われる。水素吸着の短時間後、典型的には1時間以内経過後、水素は材料から実施し得る範囲でできるだけ急速に除去される。この方法は同様に700~850℃のオーダーの温度で行われるのが好ましい。水素は数十分で好ましくは60分以内で除去される。水素化された材料はついで、アルゴンで炉内を再充填することにより室温に急速に冷却され、これにより材料の必要な細粒特性を維持し得る。

【0036】このようにして形成された磁氣異方性粉末は通常磁氣的に配列せしめられ、所定の形状の永久磁石に形成される。そのような永久磁石を形成する実施技術は知られている。水素処理された水素放出粒子は、所定の磁石形状に成形するために適当な粒子寸法にまで低減せしめられる。典型的には、粒子は適当なボンドレジ、安定材等と共に混合されるか被覆される。この粒子は同様に完全に稠密で、磁氣異方性をもつように粒子は

配列およびホットプレスされた。

【0037】本発明は特定の実施態様によって説明されてきたが、本発明の範囲に属する他の形態も当該技術分野の優れた技術者によって容易に適用できることを理解されるべきである。したがって、本発明の範囲は、上記の特許請求の範囲によってのみ限定されるものと理解さ

れるべきである。

【0038】この出願が優先権を主張する米国特許第903,067号の明細書の開示および本願に添付した要約書の開示は引用の記載によって本願明細書と合体する。

【手続補正書】

【提出日】平成5年9月7日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 結晶粒を囲む粒間相をもつ正方晶相 $RE_2(Fe, Co, Ni)_{14}B$ の結晶粒であって、REはネオジムおよび/またはプラセオジムを少なくとも60%含む1種以上の希土類元素を表し、Xの値は0.6から1の範囲にあり、粒間相の組成は希土類元素含有量が正方晶相よりも多いものである上記正方晶相の結晶粒から実質的に構成される合金粒子から、細粒化され磁気的に異方性の永久磁石粉末を製造する方法であって、該方法は、該粒子内に金属水素化合物を形成する温度において水素雰囲気中で該粒子を加熱し、ついで該粒子から水素を除去しかつ上記磁気的に異方性の粉末を形成するように冷却する工程を含むものであり、さらに、
上記合金粒子の組成は、この合金が、熔融前駆体の形態において、確定できかつ調節できる冷却速度の範囲にわたって凝固に向けて急速に冷却されることに感受性を持ち、その冷却速度範囲内において、一連の細粒化された結晶化製品が形成され、その製品は、(a) 最大値に向かって連続的に増大しかつ冷却速度が増大するにつれて、上記最大値から低減する保磁度の数値、および、
(b) 冷却速度が増大するにつれてそのような範囲の少なくとも一部に亘って増加する磁気共鳴の数値を示すような組成であり、
そして、上記方法は、上記熔融前駆体組成物を、平均結晶サイズが約100ナノメートルより大きくない合金粒子を形成するように最大保磁度の数値をもたらす冷却速度またはそれ以上の冷却速度で急速凝固させ、粒子を水素雰囲気中で大気圧より大きくない圧力で上記温度において粒子内に金属水素化合物を作るように加熱し、その後水素を粒子から除去し、粒子を磁気異方性をもつ粉末を生成するように冷却することから成り、水素処理と水素除去処理の時間と温度は粉末中の2-14-1相の平均結晶粒寸法が500ナノメートルより大きくないような程度とするものであることを特徴とする、永久磁石粉末を製造する方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】

【従来の技術】鉄、ネオジム（および/またはプラセオジム）およびホウ素をベースとする永久磁石および磁性材料は全世界で商業的な応用分野に用いられている。Croaの米国特許第5,056,585号明細書、同4,851,058号明細書および同4,802,931号明細書は、例えば鉄-ネオジム-ホウ素永久磁石の群を特徴づける広汎な組成範囲を開示している。これらの特許明細書および他の刊行物に示されるように、これらの磁石は、通常は鉄またはコバルトを混合した鉄である遷移金属（TM）成分；通常はネオジムにプラセオジムと他の希土類元素の少量を混合したネオジム含有混合物である希土類元素（RE）成分；およびホウ素である。商業的に通常使われるように、これらの組成は通常、原子%で、希土類成分約10~18%、そのうちの少なくとも60%はネオジムおよび/またはプラセオジムであり、約10%までの少量のホウ素および残部は主として鉄または鉄とコバルトから成る。好ましくは、これらの磁性組成物は鉄または鉄とコバルトを70%以上含有する。この組成物は同様に処理用にまたは磁気的諸性質を改善するために少量の添加剤を含むことができる。これらは正方晶系相 $RE_2TM_{14}B$ を含み、REとTMは前記または後記のとおりである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】種々のホイール速度で製造された溶融紡糸試料は、ついで以下のような水素吸着-放出工程を実施される。試料は当初周囲温度で炉内に置かれた。この炉は空気を排気されかつ約86,659.3Pa（650torr）の圧力まで水素で再充填される。炉の内容物は35分に亘って800℃に加熱された。水素雰囲気中の溶融紡糸試料は800℃に3分間保持された。水素はついで真空ポンプを使って炉から排出され、圧力が133.322×10⁻²Pa（10⁻²torr）になるまで排気を続行

した。約800℃における排気工程は10分間続けられ、ついで処理された熔融紡糸リボン粒子は炉から取出され真空中で10分以内に室温に冷却された。リボン粒子はその形状を維持していた。リボン粒子は水素処理によつては粉碎されなかった。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】水素吸着-放出の上述の方法は各種の熔融紡糸試料についての実験の結果選ばれたものである。一般に、熔融紡糸材料についての水素吸着は大気圧より低い約79,993.2Pa(600torr)以上の水素圧力で行うのが望ましい。圧力の範囲は79,993.2~101,324.7Pa(600~760torr)の圧力が適当である。約86,659.3Pa(650torr)の圧力が望ましい。水素化温度は、約700~850℃の範囲

が望ましく、水素化時間は1時間以内が望ましい。その後、試料は水素放出の期間中1時間までの付加時間に亘って保持される。炉を $133.322 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ (10^{-2} torr) またはそれ以下の圧力に排気することによつて炉から水素を連続的に除去することが望ましい。リボン粒子はついでレジンボンドまたはホットプレス磁石にする後続処理のために粉碎される。たとえば-0.025mm(-500メッシュ)の非常に細かい粒子寸法は大きな磁気異方性を示すが低い保磁度を示す傾向がある。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】合金364は、TRE31.3%、コバルト2.5%、ホウ素0.84%、ニオブ0.08%および残部鉄を含んでいた。

フロントページの続き

| (51) Int. Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | FI | 技術表示箇所 |
|----------------------------|-----------------------|--------|---------|------------------------|
| C22C 38/00 | | 303 D | | |
| H01F 1/06 | | | | |
| (72)発明者 | グレゴリー・パウル・マイスナー | | (72)発明者 | ジョン・ジョゼフ・クロウエツト |
| | アメリカ合衆国 ミシガン州 48103、ア | | | アメリカ合衆国 インディアナ州 46060、 |
| | ンアーバー ジャクソン アベニュー | | | ノーブルスビル アムハースト サークル |
| | 1706 | | | 206 |

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-220502

(43)Date of publication of application : 09.08.1994

(51)Int.Cl. B22F 1/00

B22F 9/08

C21D 6/00

C22C 38/00

H01F 1/06

(21)Application number : 05-172078 (71)Applicant : GENERAL MOTORS
CORP <GM>

(22)Date of filing : 21.06.1993 (72)Inventor : PANCHANATHAN
VISWANATHAN
MEISNER GREGORY P
CROAT JOHN J

(30)Priority

Priority number : 92 903067 Priority date : 22.06.1992 Priority country : US

(54) PRODUCTION OF FINE GRAINED ANISOTROPIC POWDER FROM

MELT-SPUN RIBBON

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a fine grained magnetically anisotropic material by subjecting a melt-spun material of an RE-TM-B composition containing specific amounts of rare earth elements to hydrogenation and dehydrogenation treatments.

CONSTITUTION: The material has a composition which consists of, by weight, 31.2%, in total, rare-earth elements (consisting of 95% neodymium, about 4% praseodymium, and the balance other rare-earth elements in the amounts of inevitable impurities), 2.5% cobalt, 0.94% boron, 0.5% gallium, 0.08% zirconium, and the balance iron with inevitable impurities such as aluminum, silicon, and carbon. This material is induction-heated in a quartz crucible up to 1420°C in an atmosphere practically free from oxygen, passed through an orifice of 0.635 mm in a low-pressure argon atmosphere, and melt-spun at (17 to 24) m/sec wheel rate. subsequently, the resultant melt-spun material is held in a hydrogen atmosphere at 800°C for 3 min, held for 10 min after evacuation to 10⁻² Torr pressure, and then cooled within 10 min down to room temperature in vacuum.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.06.1993

[Date of sending the examiner's
decision of rejection] 03.10.1995

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2898173

[Date of registration] 12.03.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 08-00207

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 04.01.1996

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the crystal grain with ***** surrounding crystal grain of tetragonal phase RE₂ (FexCo 1-x)14B1. RE expresses one or more sorts of rare earth elements which contain neodymium and/or a praseodymium at least 60%. The value of X is in the range of 0.6 to 1, and the presentation of ***** from the alloy particle by which a rare-earth-elements content is substantially constituted from crystal grain of the above-mentioned tetragonal phase which are than a tetragonal phase It is the approach of grain refining being carried out and manufacturing the permanent magnet powder of an anisotropy magnetically. This approach In the temperature which forms metal hydride in this particle, this particle is heated in a hydrogen ambient atmosphere. Subsequently, the presentation of the :above-mentioned alloy particle further characterized by the

following matters including the process cooled so that hydrogen may be removed from this particle and the powder of an anisotropy may be formed in the above-mentioned magnetic target. This alloy tends to receive effect in being quickly cooled towards coagulation across the range of the cooling rate which can decide and can be adjusted in the gestalt of a melting precursor, and it sets to that cooling rate within the limits. A series of mill-sized crystallization products are formed. The product (a) As it increases continuously toward maximum and a cooling rate increases. It is a presentation as shows the numeric value of the coercivity reduced from the above-mentioned maximum, and the numeric value of the magnetic resonance to which the (b) cooling rate increases and which is alike and takes, and continues and increases to a part of such range [at least]. Rapid coagulation of the above-mentioned approach is carried out with the cooling rate or the cooling rate beyond it which brings about the numeric value of the maximum coercivity so that the alloy particle whose average crystal size is not larger than about 100 nanometers may be formed for the above-mentioned melting precursor constituent. A particle is heated so that metal hydride may be made from the pressure which is not larger than atmospheric pressure in a particle in the above-mentioned temperature in a hydrogen ambient atmosphere. Remove hydrogen from a particle after that and it consists of cooling so that the powder which has a magnetic anisotropy for a particle may be generated. It is characterized by the time amount and temperature of hydrogen processing and hydrogen removal processing being what is made into extent whose average crystal grain dimension of the 2-14-plane 1 in powder is not larger than 500 nanometers.

[Claim 2] the mixture of 10 - 18% of rare earth elements, 0.5 - 10% of boron and iron with which an alloy contains neodymium and/or a praseodymium at least 60% by atomic %, and cobalt -- even if few, it consists of 70% -- being according to claim 1 -- grain refining is carried out -- having -- magnetic -- the manufacture approach of the permanent magnet powder of an anisotropy.

[Claim 3] So that said melting precursor constituent can generate the particle

whose mean particle diameter is not larger than about 50 nanometers It is cooled [more than the cooling rate of the value of the maximum retentivity, or it], and the above-mentioned particle is the pressure of abbreviation 79993.2-101324.7pa (600 - 760torr) within the limits in a hydrogen ambient atmosphere. It is heated by the temperature within the limits of 700-850 degrees C so that the above-mentioned metal hydride may be produced in a particle. Then, remove hydrogen from a particle, and a particle is cooled so that the powder of a magnetic anisotropy may be generated. hydrogen processing and hydrogen removal time amount, and temperature -- the average particle dimension of a 2-14-plane 1 -- 300 nanometers -- not being large -- making -- it is a thing -- being according to claim 1 -- grain refining is carried out -- having -- magnetic -- the manufacture approach of the permanent magnet powder of an anisotropy. [Claim 4] the constituent of the precursor by which rapid coagulation was carried out consists of a kind of additive chosen from the group which consists of carbon, a gallium, a tantalum, tin, vanadium, and a zirconium at least -- being according to claim 1 to 3 -- grain refining is carried out -- having -- magnetic -- the manufacture approach of the permanent magnet powder of an anisotropy.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the permanent magnet ingredient which uses an iron-neodymium-boron system constituent as the base.

Furthermore, this invention relates to the approach of processing an ingredient which is specified as the premise part of claim 1 so that the powder may serve as a magnetic anisotropy at a detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] The permanent magnet and magnetic material which use iron, neodymium (and/or, praseodymium), and boron as the base are used for the commercial applicable field all over the world. The U.S. Pat. No. 5,056,585 specification, this No. 4,851,058 specification, and this No. 4,802,931 specification of Croat are indicating the extensive presentation range by which the group of for example, an iron-neodymium-boron permanent magnet is characterized. The transition-metals (TM) component these magnets of whose are iron which usually mixed iron or cobalt as shown in these patent specification and other publications; it is the rare-earth-elements (RE) component and boron which are the neodymium content mixture which usually mixed the small quantity of a praseodymium and other rare earth elements to neodymium. it is usually used commercially -- as -- these presentations -- usually -- atomic % -- it is -- about 10 - 18% of rare earth components, neodymium, and/or a praseodymium -- even if few, the little boron and the little remainder to 60% and about 10% consist mainly of iron or iron, and cobalt. Preferably, these magnetic constituents contain iron or iron, and cobalt 70% or more. this constituent -- the same -- the object for processing -- or in order to improve many magnetic properties, a small amount of additive can be included. RE and TM of these are the above or as after-mentioned including tetragonal-system phase RE₂TM₁₄B.

[0003] The sintered compact (sintered version) of these magnetic materials is used widely commercially. A sintered magnet is manufactured by preparing the

crystalline powder or the particle containing the crystal grain of tetragonal-system phase RE₂TM₁₄B. Generally in here, neodymium and/or a praseodymium, and TM of RE are mainly iron, iron, and cobalt. Typically, crystal grain is 1 micrometer or more than it so that powder can be arranged magnetically, and it can compress into the Green compact and it can sinter in a vacuum or a non-oxidizing atmosphere. The completely dense goods (body) which have coercivity by sintering are obtained. Such a sintering permanent magnet is characterized by the 2-14-plane 1 of comparatively large crystal grain (that is, a diameter several micrometers or more) with the grain intermediate layer containing a lot of rare earth than a 2-14-plane 1.

[0004] Takeshita's and others U.S. Pat. No. 4,981,532 specification and this No. 5,110,374 specification are indicating the operation technique of processing the ingot or powder of a polycrystal ingredient of the large crystal grain containing RE₂Fe₁₄ B phase. In this processing, it is introduced so that hydrogen may generate a hydride into a polycrystal ingredient. Then, a hydride is decomposed, and hydrogen is removed in order to make 2-14-1 grain structure recrystallize (emission). According to this operation technique, the powder of an anisotropy can also form isotropic powder magnetically. Thus, crystal grain is made to recrystallize so that the crystal grain smaller than usual which can be arranged so that the ingredient containing the crystal grain of the dimension (1 micrometers or more) of the remarkable magnitude of an indispensable 2-14-plane 1 may be left and a magnetic-anisotropy ingredient may be constituted from crystallinity may be formed. The substantial commercial scene of the permanent magnet constituent of the detailed grain structure (the average upper limit is 500 nanometers or less) which left melt spinning or other suitable rapid solidification processings, and was prepared exists similarly. Magnetically, the powder to generate can be used not only an isotropic resin bond magnet but in order to manufacture a hotpress and a hot-working magnet.

[0005] Manufacture of the rapid coagulation mold of the permanent magnet of a RE-TM-B group leaves the melting alloy of a proper presentation, and

manufactures the piece of a ribbon-like particle by which melt spinning was carried out. The operation technique of rapid coagulation is performed by usually inserting in a melting alloy in the heating container under a proper non-oxidizing atmosphere. A melting alloy is injected to the periphery side of a quenching wheel where it was cooled for spinning through the small orifice from the bottom of a container as very thin flow. A quenching wheel is good to usually be made from a proper high temperature conductivity copper alloy, and to have wear-resistant coating on the quenching front face of the circumference of a wheel. Typically, water cooling of the wheel is carried out, and it can carry out a melt spinning production process for a long time, without producing reduction which is not desirable as for the rate of the heat extract from the melting alloy which collides with a wheel by it. In order [predetermined] to obtain the microstructure of a fine grain from beginning to end very much, it is required to maintain a suitable high heat extract rate.

[0006] It depends for the cooling rate of a melting alloy on the following various factors. That is, it is the rate of the rate of flow of the melting alloy which flows to up to a spinning wheel through the amount of overheatings in a melting alloy (amount of superheat), the temperature of a quenching wheel, and an orifice, and the circumferential front face of a spinning wheel. Although all other factors were taken into consideration, the parameter of cooling of the melting alloy which can be adjusted most easily is the rate of the peripheral surface of a coagulation wheel.

[0007] In the melt spinning of a specific constituent, it is possible by changing the rate of a coagulation wheel to obtain the range of the property of a permanent magnet in the ingredient by which melt spinning was carried out. This phenomenon is indicated and indicated by the U.S. Pat. No. 4,802,931 specification, this No. 4,851,058 specification, and this No. 5,056,585 specification at the detail. Although it starts with a low speed comparatively, using a predetermined RE-TM-B constituent so that it may be indicated by these patent specifications, it is possible to obtain a series of grain-refining crystallinity

products in which the value of the coercivity which increases toward maximum continuously and is subsequently reduced from the value is shown, respectively by using the quenching wheel rate which increases continuously. A part of increasing wheel speed range [at least] is covered, and it increases similarly as a cooling rate also increases a magnetic resonance value, while the value of coercivity increases. In case many components of the group of a rapid coagulation RE-TM-B magnet are manufactured, it is desirable to operate at a quenching wheel rate with the maximum coercivity a little quicker than the wheel rate obtained in a melt spinning ribbon. or [that these ingredients serve as a fine grain subsequently to the degree of pole] -- or [or / being annealed to a condition with high predetermined coercivity and magnetic resonance by becoming amorphous further seemingly] -- or hot working may be carried out.

[0008] Such a melt spinning ingredient is magnetic isotropy. A thing [a thing] make such a melt spinning ribbon particle produce a magnetic anisotropy and which grain refining is extremely carried out or has the processing technique of an amorphous ingredient is advantageous. The melt spinning ribbon by which fault quenching was carried out in the conventional technique was able to be manufactured, the hotpress of the ribbon-like particle was fully able to be carried out to the densification Plastic solid, hot working was able to be carried out so that the crystal grain with which the magnetic anisotropy ingredient was extended in the Plastic solid might be produced, and the powder of an anisotropy was able to be magnetically made from the melt spinning ribbon ingredient by pulverizing or subdividing the Plastic solid by which hot working was carried out so that the powder of a magnetic anisotropy might be fabricated. The powder of such a magnetic anisotropy has the property as a permanent magnet in which it excelled very much. However, it is desirable that a magnetic anisotropy can be directly produced from a melt spinning ribbon-like particle (to or inside).

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Grain refining of this invention is carried out, and the manufacture approach of permanent magnet ***** of an

anisotropy is magnetically characterized according to the technical feature limited to the description part of claim 1.

[0010] Therefore, or one of the purposes of this invention is very a fine grain first (it is 50 nanometers or less at a crystal grain child dimension typically), it is offering the approach of manufacturing the powder ingredient of an anisotropy magnetically from seemingly amorphous melt spinning powder in microstructure. The purpose specified as the pan of this invention is introducing the above magnetic anisotropies into a melt spinning ingredient by making hydrogen stick to a grain-refining ingredient, and subsequently removing hydrogen under the conditions which generate a grain-refining ingredient with a magnetic anisotropy.

[0011]

[Means for Solving the Problem] the voice of desirable operation of this invention -- like -- following -- these -- it reaches and other effectiveness is attained as follows.

[0012] The operation technique of the invention in this application is applicable suitable for the melt spinning ingredient of the above-mentioned RE-TM-B mold by which melt spinning has been carried out so that it may be in the condition of quenching or fault quenching the optimal conventionally. namely, the quenching rate typically adjusted with a wheel rate -- the coercivity of the powder of a quenching condition -- as it is -- coming out -- optimal extent -- or it is lower than the quenching rate which is obtained using a little low wheel rate or a low cooling rate and which will come out and exist. As for the ingredient to generate, an average crystal grain dimension shows the microstructure of very detailed crystal grain about 5-100 nanometers or less. The organization may be substantially amorphous. (namely, the organization -- an X-ray diffraction image -- or he is the organization which cannot recognize easily as shown by other suitable microscopical technique like a transmission electron microscope (TEM).)

[0013] The operation technique of this invention is atomic %, and is applied to especially a RE-TM-B constituent that contains the rare earth elements whose at least 60% of rare earth constituents are neodymium and/or a praseodymium

about 10 to 16%. As for this constituent, it is desirable to contain a small amount of boron to about 10 atoms % similarly. The remainder of a constituent is transition metals substantially and is iron which contains iron or a small amount of cobalt (cobalt shall not exceed 40% of the sum total of iron and cobalt in this case) preferably. Preferably, the contents of iron or iron, and cobalt are at least 70% of all organizations. However, like the after-mentioned, in order to raise the magnetic anisotropy of the last powder product, a little additional alloy element can be used. It is independent, or 1 or less % of the weight of the gallium, the zirconium, the carbon, the tin, the vanadium, or the tantalum of an amount of the total presentation as an example of such an additive compounds, and is added.

[0014] Although the mode of the operation indicated by U.S. Pat. No. 4,981,532 and the No. 5,110,374 specification was successfully performed by recrystallization of the ingot ingredient of the big crystal grain of polycrystal, artificers discovered that an approach similar also to the ingredient of the shape of a non-grain which will produce 2-14-1 crystal grain (a grain intermediate layer is included) which has sufficient array (alignment) to show a magnetic anisotropy in a surprising thing could be used substantially.

[0015] or [quenching the optimal] -- or the melt spinning ingredient by which fault quenching was carried out is left, and the split of the ribbon with which this ingredient was ground is put so that the iron which exists in atmospheric pressure or lower atmospheric pressure a little in a short-time ingredient by moderate high temperature, and the hydride of a rare earth component may be produced. It is made to discharge hydrogen from the environment around powdered so that it may subsequently remove from powder completely (or emission). As for hydrogenation and a dehydrogenation, it is desirable to be carried out at the temperature of the range of about 700 degrees C - 850 degrees C. Both the time amount of hydrogenation and the time amount of a dehydrogenation are the order not more than 1 hour or it. After cooling [removal of the hydrogen from a coagulation ingredient, and] to a room temperature, it turned out that the grain-refining ingredient was manufactured so that it might

have preferably about 500 nanometers or less of crystal grain with an average dimension of 300 nanometers or less. Microstructure consists of the grain boundary phase to which enrichment of the surrounding rare earth elements of the detailed grain of a RE₂Fe(Co)₁₄B tetragonal-system crystal phase and each tetragonal-system crystal grain was carried out substantially. when crushed by powder, the ingredient generated to a surprising thing arranges in a field, and makes a magnet with the boundary of the priority MAG in the property of a magnetic array -- as -- resin binding material or other proper binding material -- a hotpress -- or it is solidified.

[0016] Although this invention has been explained by the desirable example, other objects and effectiveness of this invention will become clearer from explanation with the detailed following.

[0017]

[Example]

: by which the alloy with the presentation following by [example 1] weight % was prepared -- all -- an unescapable impurity [like iron and aluminum, silicon, and carbon] whose rare earth content 31.2%(praseodymium [Among those, neodymium] 95% rare earth of everything [remainder / about 4% and] but amount of unescapable impurities); cobalt 2.5%; boron 0.94%; gallium 0.5%; zirconium 0.08%; remainder is. When expressed with an atomic ratio, they are zirconium about 0.08% and, and remainder iron about 14.5% [of RE contents], about 2.5% [of cobalt contents], about 6% [of boron], and gallium about 0.5%. Induction heating of this melting alloy ingredient was carried out in the ambient atmosphere which was dried to the temperature of 1420 degrees C in the quartz crucible and which does not contain oxygen substantially. This ingredient passed along the orifice with a diameter [of the pars basilaris ossis occipitalis of a crucible] of 0.635mm (0.025 inches) in the argon ambient atmosphere of the low voltage of 20.7kPa (3psig), and was injected on the periphery section with a diameter of 254mm (10 inches) of a copper quenching wheel. Melt spinning of this ingredient was partially carried out at the various wheel rates from 13 m/sec

to 24 m/sec. In the following table 1, the property after the demagnetization of an ingredient with the melt spinning in each wheel rate is shown collectively.

[0018]

[Table 1]

| ホイール速度 (m/sec) | Br (kG) | Hci (kOe) | BHmax (MGoe) |
|-------------------|---------|-----------|--------------|
| 13 | 7.22 | 17.70 | 10.81 |
| 15 | 7.26 | 17.80 | 11.0 |
| 17 | 7.53 | 17.98 | 12.0 |
| 20 | 5.19 | 11.92 | 3.91 |
| 22 | 3.18 | 2.38 | 0.99 |
| 24 | 1.39 | 0.53 | 0 |

[0019] By changing a wheel rate showed that the range of a magnetic property was obtained in the ingredient manufactured, keeping constant substantially parameters other than the wheel rate which affects a cooling rate. This range is characterized by a real target having the greatest magnetic resonance value in that coercivity increases toward the maximum coercivity, and wheel rate about 17 m/sec as it makes a wheel rate increase. After that, the property of a permanent magnet is reduced as a cooling rate increases. A rapid coagulation ingredient serves as a detailed grain further, and this is based on the fact of approaching an amorphous condition in a higher wheel rate as a cooling rate increases. or [having quenched the approach of this invention the optimal] -- or it is desirable to carry out about the ingredient by which fault quenching was carried out. In other words, it is desirable to apply the operation technique in the example of the example of this invention to the ingredient by which melt spinning was carried out [more than wheel rate 17 m/sec or it] (up to about 24 m/sec).

[0020] The melt spinning sample manufactured at various wheel rates has the hydrogen adsorption-emission processes following subsequently carried out. The sample was placed into the furnace with ambient temperature at the beginning. This furnace has air exhausted and is re-filled up with hydrogen to the pressure of about 86,659.3 Pa (650torr). The contents of a furnace were heated by 800

degrees C for 35 minutes. The melt spinning sample in a hydrogen ambient atmosphere was held for 3 minutes at 800 degrees C. Subsequently hydrogen made the vacuum pump, was discharged from the furnace, and it continued exhaust air until the pressure was set to 133.322×10^{-2} Pa (10-2torr). The exhaust air process in about 800 degrees C was continued for 10 minutes, and the melt spinning ribbon particle subsequently processed was taken out from the furnace, and was cooled by the room temperature within 10 minutes in the vacuum. The ribbon particle was maintaining the configuration. The ribbon particle was not ground depending on hydrogen processing.

[0021] The above-mentioned approach of hydrogen adsorption-emission is chosen as a result of the experiment about various kinds of melt spinning samples. Generally, as for the hydrogen adsorption about a melt spinning ingredient, it is desirable to carry out by the hydrogen pressure force more than abbreviation 79,993.2Pa (600torr) lower than atmospheric pressure. 79,993.2-101 and the pressure of 324 or 7Pa (600 - 760torr) are suitable for the range of a pressure. The pressure of about 86,659.3 Pa (650torr) is desirable.

Hydrogenation temperature has the desirable range of about 700-850 degrees C, and hydrogenation time amount has less than 1 desirable hour. Then, a sample is held [the addition time amount by 1 hour in a period of hydrogen desorption]. It is desirable by exhausting a furnace to 133.322×10^{-2} Pa (10-2torr), or the pressure not more than it to remove hydrogen from a furnace continuously. A ribbon particle is ground for the consecutiveness processing subsequently to resin bond or a hotpress magnet carried out. For example, although the very fine particle dimension of -0.025mm (-500 mesh) shows a big magnetic anisotropy, it has the inclination which shows low coercivity.

[0022] The result of the above-mentioned specific hydrogen adsorption-emission process is summarized and carried by the following table 2. The summarized data are the result of making the magnetic field of the strength of a 18K oersted arrange the 0.43mm (325 meshes) powder (obtained by grinding a ribbon particle) which was processed from hydrogen and emitted hydrogen. The

property of the magnetization-demagnetization of array powder was measured in a direction parallel to the direction of an array and the direction to cross, i.e., a direction right-angled in the direction of an array. The property by which demagnetization was carried out is summarized about each melt spinning sample in the following table 2.

[0023]

[Table 2]

| ホイール速度 (m/sec) | Br(k G) | | Hci(k O e) | | BH _{max} (MGO e) | |
|-------------------|---------|------|------------|-------|---------------------------|-------|
| | 平 行 | 直 角 | 平 行 | 直 角 | 平 行 | 直 角 |
| 1 7 | 7.86 | 6.85 | 13.25 | 13.62 | 13.3 | 9.80 |
| 2 0 | 7.78 | 6.84 | 12.86 | 13.25 | 12.59 | 9.63 |
| 2 2 | 7.70 | 6.93 | 13.64 | 13.92 | 12.51 | 10.02 |
| 2 4 | 7.78 | 6.76 | 12.73 | 13.06 | 12.89 | 9.44 |

[0024] By the trial of the magnetic property summarized in front Naka of upper **, each rapid coagulation ingredient to which hydrogen adsorption-emission processing was performed brought about the permanent magnet ingredient in which priority magnetic or strong magnetism was shown in the direction parallel to the direction of the array of a particle from the first. When putting in another way, these ingredients showed the magnetic anisotropy. According to the place measured with the transmission electron microscope (TEM), the mean particle diameter of this ingredient was about 250-300 nanometers. Preferably, the mean particle diameter of a product is range which does not exceed about 500 nanometers. It is suitable for many applications which rapid coagulation is carried out, and rapid coagulation of the ingredient of a magnetic anisotropy is carried out as a result, and need magnetism a little higher than the gestalt of magnetic isotropy of the permanent magnet ingredient of magnetic isotropy.

[0025] Since the alloy of a presentation of the [example 2] following was the melt spinning to a fault quenching condition, it was prepared for processing of consecutiveness by the hydrogen adsorption-emission process. Several sorts of

alloys have the following presentations, and in there, TRE expresses a total rare earth content and consists of other rare earth elements of about 95 % of the weight of neodymium, 5 % of the weight of praseodymiums, and a remainder minute amount. The following presentation is shown by weight %.

[0026] Alloy E contained 0.95% of boron, and remainder iron TRE30.5% and cobalt 2.5%.

[0027] The alloy 223 contained 0.91% of boron, 0.17% of tin, and remainder iron TRE31.3% and cobalt 2.5%.

[0028] The alloy 364 contained 0.94% [of boron], and niobium 0.08%, and remainder iron TRE31.3% and cobalt 2.5%.

[0029] The alloy 320 contained 0.95% [of boron], and vanadium 0.84%, and remainder iron TRE30.0% and cobalt 2.5%.

[0030] The alloy 374 contained tantalum 0.10% and remainder iron 1.0% [of boron], and gallium 0.49% TRE30.1% and cobalt 2.5%.

[0031] As indicated by the above-mentioned example 1, melt spinning of each of these ingredients was carried out. Melt spinning of each ingredient was carried out by wheel rate 20 m/sec so that the ingredient by which fault quenching was carried out might be produced. The completely same hydrogen adsorption-emission approach as the specific process continuously indicated in the example 1 was given to the sample by which fault quenching was carried out. Following cooling from a hydrogen desorption process, it was made to arrange a disintegration ingredient in a magnetic field, and those magnetic properties were measured. The magnetic property is summarized in the following table 3.

[0032]

[Table 3]

| 合 金 | Br(k G) | | Hci(k O e) | | B H _{max} (MGO e) | |
|-------|---------|------|------------|-------|----------------------------|------|
| | 平 行 | 直 角 | 平 行 | 直 角 | 平 行 | 直 角 |
| E | 7.33 | 6.63 | 11.74 | 11.92 | 10.87 | 9.26 |
| 2 2 3 | 7.84 | 6.89 | 11.91 | 12.29 | 11.85 | 9.56 |
| 3 6 4 | 7.18 | 6.64 | 12.88 | 13.03 | 10.29 | 8.83 |
| 3 2 0 | 7.44 | 6.64 | 12.94 | 13.04 | 11.73 | 9.91 |
| 3 7 4 | 7.58 | 6.94 | 12.40 | 12.67 | 11.52 | 9.68 |

[0033] After each of the above-mentioned constituent was processed by the hydrogen adsorption-hydrogen desorption approach, it was observed that a magnetic anisotropy is shown. It was observed that the alloy 374 containing the alloy 223 containing a small amount of tin, the alloy 320 containing little BANAJIMU, and a small amount of gallium and tantalum shows a magnetic property more powerful than the alloy 364 containing the alloy E which does not contain an additive other than a fundamental iron-cobalt-rare earth-boron constituent, or a small amount of niobium.

[0034] Thus, generally the operation technique of this invention can apply a RE-TM-B system to the ingredient which is used as the base and by which optimal quenching or fault quenching was carried out. It is possible to obtain the magnetic-anisotropy (for it to be about 500 nanometers or less suitably about 300 nanometers at the average upper limit preferably) ingredient by which grain refining was carried out. This was attained by making hydrogen stick to the metal particles which do not contain the big crystal grain of a 2-14-plane 1. or [that a start ingredient consists of the ingredient by which grain refining is carried out extremely true] -- or it consists of the ingredient which the crystal grain which can be identified cannot observe easily. The ingredient cooled rapidly is characterized by the point which does not show the peak which is the property of the ingredient by which was usually characterized by the diffused X-ray diffraction image, or grain refining was carried out extremely, or an amorphous material. After hydrogenation, if an ingredient is cooled to coagulation, as for the

microstructure and the X-ray diffraction image to generate, the diffraction peak property of hydrogenation neodymium, HOU-ized iron, and alpha-iron ion will be observed. The indispensable 2-14-plane 1 does not resemble the property of the permanent magnet in a hydrogenation organization at all. the following hydrogen desorption and heat treatment which accompanies a hydrogen adsorption-emission process -- continuing -- very fine crystal grain -- the following [an about 300nano micron] are preferably detected for the average upper limit by TEM. The surrounding rare earth enrichment grain boundary phase of 2-14-1 crystal grain contributed to the coercivity of an ingredient can detect by TEM similarly. [0035] thus -- if it summarizes -- proper temperature -- desirable -- 700-850-degree C order -- it is, and rapid coagulation is carried out without carrying out induction of the rapid grain growth of an ingredient, and the operation technique of making hydrogen sticking to the ingredient by which grain refining was carried out quickly is used. Hydrogen is typically removed after less than 1-hour progress after the short time of hydrogen adsorption in the range which can be carried out from an ingredient as quickly as possible. As for this approach, it is desirable to be similarly carried out at the temperature of 700-850-degree C order. Hydrogen is preferably removed within 60 minutes in dozens of minutes. Subsequently, by re-filling up the inside of a furnace with an argon, it is quickly cooled by the room temperature and, thereby, the hydrogenated ingredient can maintain the required fine grain property of an ingredient.

[0036] Thus, it is made to usually arrange the formed magnetic-anisotropy powder magnetically, and it is formed in the permanent magnet of a predetermined configuration. The operation technique which forms such a permanent magnet is known. In order to fabricate in a predetermined magnet configuration, it is made to reduce the hydrogen desorption particle by which hydrogen processing was carried out by even the suitable particle dimension. Typically, it is covered whether a particle is mixed with suitable bond resin, a stabilizer, etc. this particle is completely dense similarly and has a magnetic anisotropy -- as -- a particle -- an array -- and the hotpress was carried out.

[0037] the operative condition of specification [this invention] -- although therefore explained like, it should be understood that other gestalten belonging to the range of this invention are easily applicable with the engineer who was excellent in the technical field concerned. Therefore, the range of this invention should be understood to be what is limited by only the above-mentioned claim.

[0038] The indication of the epitome attached to the indication and this application of the specification of U.S. Pat. No. 903,067 this application claims priority to be coalesces in this application specification by the publication of a citation.

[Translation done.]